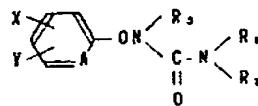


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01131146
 PUBLICATION DATE : 24-05-89

APPLICATION DATE : 01-07-88
 APPLICATION NUMBER : 63164658



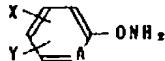
APPLICANT : KUMIAI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : NAKAMURA YASUO;

INT.CL. : C07C127/17 A01N 47/28 A01N 47/28
 A01N 47/34 A01N 47/36 A01N 47/38
 C07C127/19 C07D209/08 C07D213/64



TITLE : ARYLOXYUREAS, PRODUCTION
 THEREOF AND HERBICIDE
 COMPRISING SAID UREAS AS ACTIVE
 INGREDIENT

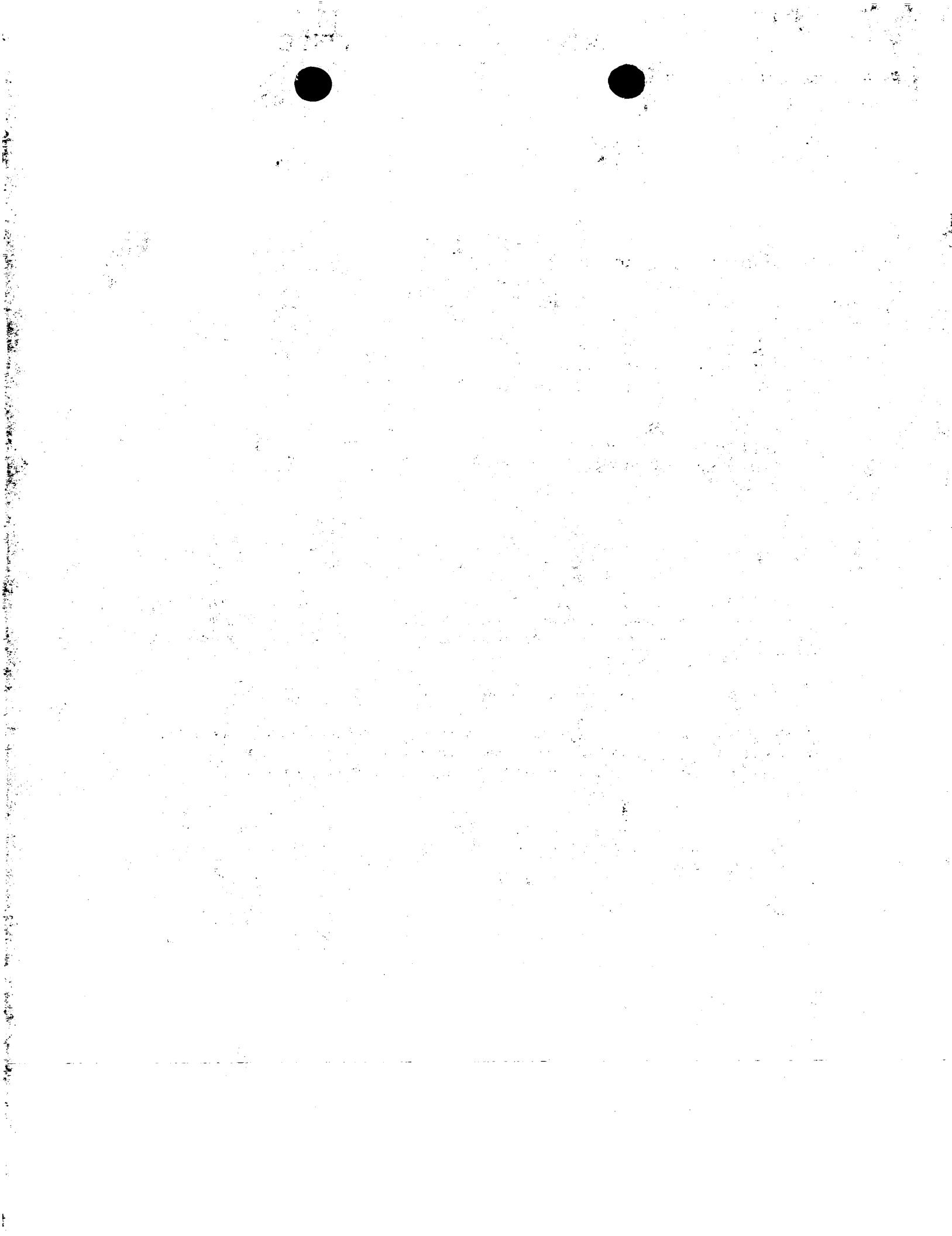


ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound shown by formula I [A is CH or H; X and Y are H, Cl, trifluoromethyl or methoxy with the proviso that X and Y are not H at the same time; X₁ is phenyl, benzyl or furfuryl; R₂ is H or lower alkyl; R₃ is H or group shown by formula II (R₄ is lower alkyl)].

EXAMPLE: 3-(3,5-Dichlorophenoxy)-1-methyl-1-phenylurea.

USE: A herbicide effective against weeds of paddy field such as barnyard millet, umbrella plant or bulrush and weeds of plowed field such as large crab-grass, common lamb's-quarters or posumbu knotweed, not imparting phytotoxicity to crops.

PREPARATION: An aryloxyamine shown by formula III is reacted with a carbamic acid chloride shown by formula IV (R_{2'} is lower alkyl) in the presence of a base (e.g., pyridine) at 0~100°C to give a compound shown by formula I. An inert solvent such as benzene is used as a solvent.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-131146

⑥ Int. Cl. 4

C 07 C 127/17
A 01 N 47/28

識別記号

102

序内整理番号

6785-4H
8519-4H
8519-4H※

⑦ 公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全16頁)

⑧ 発明の名称 アリールオキシ尿素類、その製造法およびそれを有効成分として含有する除草剤

⑨ 特願 昭63-164658

⑩ 出願 昭63(1988)7月1日

優先権主張 ⑪ 昭62(1987)7月2日 ⑫ 日本(JP) ⑬ 特願 昭62-163973

⑭ 発明者 橋本 獻 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑮ 出願人 三井石油化学工業株式会社 京都府千代田区霞が関3丁目2番5号

⑯ 出願人 クミアイ化学工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号

⑰ 代理人 弁理士 柳原 成

最終頁に続く

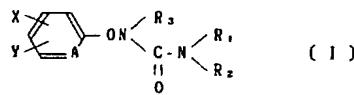
明細書

1. 発明の名称

アリールオキシ尿素類、その製造法およびそれを有効成分として含有する除草剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(式中、Aは=CH-又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α, α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂とがそれらと結合している窒素原子とともに

を形成していてもよく、R₃

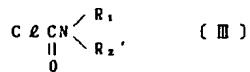
は水素原子又は $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-R}_4 \end{array}$ (ここで、R₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)

で表される基を示す。)で表されるアリールオキシ尿素類。

(2) 一般式 (II)



(式中、Aは=CH-又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示す(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)。)で表わされるアリールオキシアミン類と一般式 (III)



(式中、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α, α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂'は低級アルキル基を示し、ある

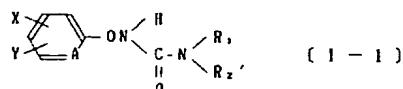
特開平1-131146(2)

いはR₁とR₂' とがそれらと結合している窒素



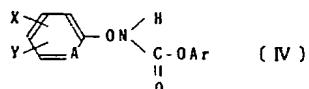
原子とともに

を形成していてもよい。) で表わされるカルバミン酸塩化物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-1)

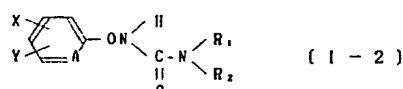


(式中、A、X、Y、R₁およびR₂' は前記と同じ。) で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(3) 一般式 (IV)

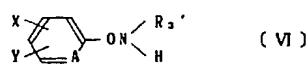


(式中、Aは=CH- 又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示す。(ただし

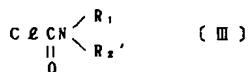


(式中、A、X、Y、R₁およびR₂' は前記と同じ。) で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(4) 一般式 (VI)

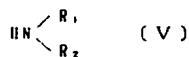


(式中、Aは=CH- 又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、R₂'は低級アルコキシカルボニル基を示す。) で表わされる化合物と一般式 (IV)



(式中、R₁はフェニル基、置換フェニル基、

X、Yがともに水素原子であることはない)、Arはアリール基を示す。) で表わされるアリールオキシカルバミン酸エステル類と一般式 (V)



(式中、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂とがそれらと結合して

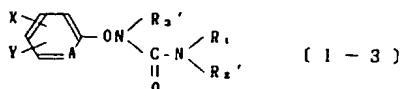
している原子とともに

を形成していてもよい。) で表わされるアミン類と反応させることを特徴とする一般式 (I-2)

ベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂'は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂'とがそれらと結合している窒素

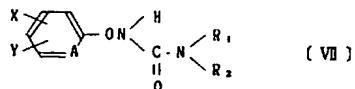


で表わされるカルバミン酸塩化物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-3)



(式中、A、X、Y、R₁、R₂' およびR₂' は前記と同じ。) で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(5) 一般式 (VII)



特開平1-131146(3)

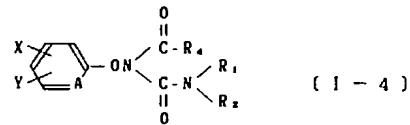
(式中、Aは=CH-又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂とがそれらと結合している窒素原子

とともに  を形成していてもよい。)

で表わされる化合物と一般式(VII)

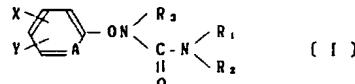


(式中、R₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式(I-4)



(式中、A、X、Y、R₁、R₂、およびR₄は前記と同じ。)で表されるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(6) 一般式(I)



(式中、Aは=CH-又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂とが

それらと結合している窒素原子とともに

 を形成していてもよく、R₃は水素原子

又は-C(=O)-R₄。(ここで、R₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)で表される基を示す。)で表されるアリールオキシ尿素類を有効成分として含有する除草剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な置換フェノキシ尿素およびそれを有効成分として含有する除草剤に関するものである。

(従来の技術・発明が解決しようとする問題点)

作物の収量を確保する為に、多くの除草剤が使用されてきたが、従来の除草剤は、処理適期巾が狭かつたり、或いは作物に薬害を生

じる等、種々の問題点を有していた。特に尿素系化合物は、例えば畠地用除草剤として広く用いられているOCMUなどは、水田では乗客が強く使用できないという欠点を有していた。

このような状況下に、本出願人は先に特願昭59-248040号(特開昭61-126065号公報)において特定の構造を有する置換フェノキシ尿素が上記の問題点を解決するものであることを提案した。しかし、該提案に係わるものは水田用除草剤として使用した場合、イネに対する安全性の面で改善の余地が若干残されていた。本発明者らはこの点を更に研究した結果、本出願に係わるアリールオキシ尿素類が有望であることを見い出した。

なお、前記提案時にも引用した米国特許(U.S. 3,332,975)には本願物質に比較類似した-クロロフェノキシ尿素が医薬用途に使用できる旨記載されている。しかし、この化合物は、本願化合物と同様に使用しても除草効果は発揮できないものである。

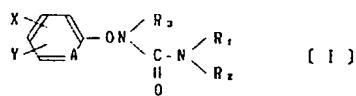
(問題点を解決するための手段)

特開平1-131146 (4)

雑草の発芽前から、生育期に渡り巾広い使用時期を有し、且つ作物に安全性の高い除草剤を創製することを目的に、鋭意研究し、本発明が前述の問題点を解決することを見出し、本発明を完成したものである。

(発明の概要)

本発明は、① 一般式 (I)



(式中、Aは=CH-又は空素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し（ただしX、Yがともに水素原子であることはない）、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂とがそれらと結合している窒素原子とともに



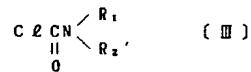
を形成していてもよく、R₃は水素原

子又は-C-R₄（ここで、R₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。）で表される基を示す。以下同様。）で表されるアリールオキシ尿素類を物質発明とし、

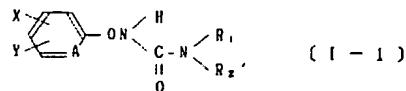
② 一般式 (II)



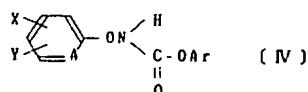
で表わされるアリールオキシアミン類と一般式 (III)



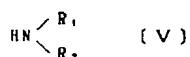
(式中、R₂'は前記R₂のうち水素原子を除いた基を示す。以下同様。)で表わされるカルバミン酸塩化物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-1)



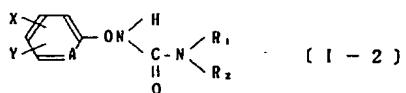
で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法、
③ 一般式 (IV)



(式中、Arはアリール基を示す。)で表わされるアリールオキシカルバミン酸エステル類と一般式 (V)

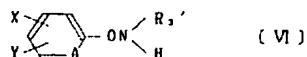


で表わされるアミン類とを反応させることを特徴とする一般式 (I-2)

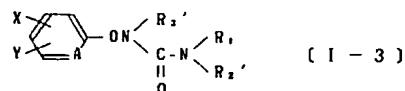


で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法、

④ 一般式 (VI)

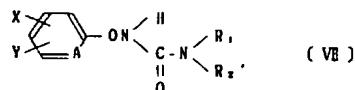


(式中、R₃'は前記R₃のうち低級アルキルカルボニル基を示す。以下同様。)で表わされる化合物と前記一般式 (III) で表わされる化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-3)



で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法、

⑤ 一般式 (VII)

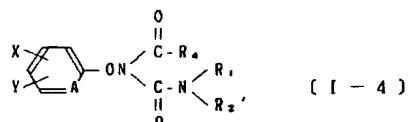


で表わされる化合物と一般式 (VII)



特開平1-131146(5)

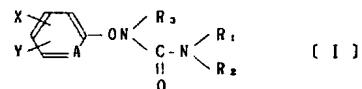
(式中、R₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。以下同様。)で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式(I-4)



で表されるアリールオキシ尿素類の製造方法の4種類の製造方法を製法発明とし、さらに⑥前記一般式(I)で表わされるアリールオキシ尿素類を有効成分として含有する除草剤を用途発明とするものである。

(物質発明)

本発明と係わるアリールオキシ尿素類は一般式(I)



で表わされるものである。式中、R₁の置換フェニ

ル基の置換基としては、好ましくは低級アルキル基、ハロゲン、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基等を例示でき、該置換基は複数個であつてもよい。好ましい該置換フェニル基を例示するならば、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などを挙げることができる。また、R₂の低級アルキル基としては、例えはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基などを挙げることができ、あるいはR₁とR₂がそれらと結合している窒素原子と

ともに を形成していてよい。R₄が
-C-R₄ (ここで、R₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)で表される基の場合、R₄の低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基などを挙げることができ、R₄の低級アルコキシ基としては例えは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基とを挙げができる。

また、一般式(I)のアリール基部分

としては、例えは3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチル

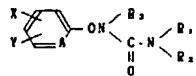
フェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,3-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、5-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、3-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-クロロ-5-メトキシ基、3-クロロ-2-ビリジル基、4-クロロ-2-ビリジル基、5-クロロ-2-ビリジル基、6-クロロ-2-ビリジル基、3,5-ジクロロ-2-ビリジル基、3-トリフルオロメチル-2-ビリジル基、4-トリフルオロメチル-2-ビリジル基、5-トリフルオロメチル-2-ビリジル基、6-トリフルオロメチル-2-ビリジル基、3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジル基、6-クロロ-4-トリフルオロメチル-2-ビリジル基、6-クロロ-3-トリフルオロメチル-2-ビリジル基などを挙げができる。

また、本発明の物質は遊離の状態であつても塩

特開平1-131146 (6)

の形、例えば酸付加塩の形になつていてもよい。このような塩についても同様に、除草剤として用いることができる。酸付加塩を構成する酸としては、塩酸、硫酸、リン酸の如き鉄酸や酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、マレイン酸、クエン酸の如き有機酸を例示することができる。

本発明に係るアリールオキシ尿素類のうち、好ましい具体例としては第1表に掲げるものを挙げることができる。



化合物番号		R ₃	R ₄	R ₅
1		H		CH ₃
2		H		H
3		CO ₂ C≡CBr ₅		CH ₃
4		H		H
5	-	-		-
6	-	-		-

第 1 頁 (總 共)

化合物番号	X Y A	R ₃	R ₄	R ₅
7		H	-CH ₂ -	CH ₃
8	-	-		-
9	-	-		-
10	-	-		C ₂ H ₅
11		-	-C(CH ₃) ₂ -	H
12	-	-	-CH ₂ -	CH ₃
13	-	-		H

第一表（続き）

化合物番号		R ₃	R ₁	R ₂
1 4		H		CH ₃
1 5	-	-		C ₆ H ₁₂
1 6		-	-	H
1 7	-	-	-	CH ₃
1 8		-	-	-
1 9	-	CO ₂ CH ₃	-	-
2 0		CO ₂ C ₂ H ₅	-	-
2 1		-	-	-

特開平1-131146(7)

第1表(続き)

化合物番号		R ₁	R ₂	R ₃
2 2		CO ₂ C ₂ H ₅		CH ₃
2 3		-	-	-
2 4		-	-	-
2 5		H		-
2 6		-	-	-
2 7		-		-

第1表(続き)

化合物番号		R ₁	R ₂	R ₃
2 8		H		CH ₃
2 9		-		-
3 0	-	-		-
3 1		-		-
3 2	-	-		-
3 3		-		-

第1表(続き)

化合物番号		R ₁	R ₂	R ₃
3 4		H		-
3 5		-		CH ₃
3 6		-		-
3 7		-	-	-
3 8		-		-
3 9	-	-		-

第1表(続き)

化合物番号		R ₁	R ₂	R ₃
4 0		CO ₂ CR ₃		CH ₃
4 1	-	-		-
4 2	-	CO ₂ C ₂ H ₅		-
4 3	-	-		-
4 4		COOC ₂ H ₅		-
4 5	-	-		-

特開平1-131146(8)

第1表(続き)

化合物番号		R ₁	R ₂	R ₃
4-6		COCH ₃		CH ₃
4-7	-	-		-

〔製法発明・その1〕

本発明に係るアリールオキシ尿素類〔I〕のうち、前記置換基R₃が水素原子であり、かつR₂が低級アルキル基であるもの、すなわち一般式〔I-1〕で表わされるものについては、一般式〔II〕および〔III〕で表わされる化合物から製造することができる。一般式〔II〕のアリールオキシアミン類としては、〔物質発明〕で列記した如きアリール基部分を有するものを用いることができる。また一般式〔III〕の化合物において、R₁が表わす各基は〔物質発明〕で列記したものと同一のものを挙げることができ、又R₂'は〔物質発明〕で列記したR₂の低級アルキル基と同一のものを挙げることができる。

反応に用いられる塩基としては、例えばピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジンなどのピリジン塩基、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、N,N-ジメチルアニリンなどの第三級アミン類、NaHCO₃、KHCO₃、K₂CO₃などの無機塩基などを挙げることができる。

〔製法発明・その2〕

本発明に係るアリールオキシ尿素類〔I〕のうち、前記置換基R₃が水素原子であるもの、すなわち一般式〔I-2〕で表わされるものについては、前記〔製法発明・その1〕項で記載した方法のほか、一般式〔IV〕および〔V〕で表わされる化合物と反応させることによつても製造することができる。一般式〔IV〕で表わされるアリールオキシカルバミン酸エステル類のArとしては、フェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、トリル基などを挙げができる。なお、アリールオキシカルバミン酸エステル類〔IV〕はアリールオキシアミン類〔II〕と C₂H₅COAr とから〔製法発明・その1〕で記した塩基および溶媒を用いて製造することができる。

また、一般式〔V〕で表わされるアミン類のR₁、R₂としては、〔物質発明〕で列記したものを同様に挙げができる。

反応は、アミン類〔V〕をアリールオキシカル

塩基の使用量はアリールオキシアミン類〔II〕に対するモル比で0.5ないし20、好ましくは1ないし10である。

反応溶媒は使用しなくてもよいが、反応に不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを用いてもよい。

反応は、アリールオキシアミン類〔II〕に対しカルバミン酸塩化物〔III〕を通常0.8ないし3倍モル、好ましくは1ないし2倍モル用い、両者および塩基の三者を無溶媒の状態もしくは上記溶液中で混合したのち、温度0ないし100℃、好ましくは0ないし60℃において0.5ないし30時間搅拌する。

反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

特開平1-131146(9)

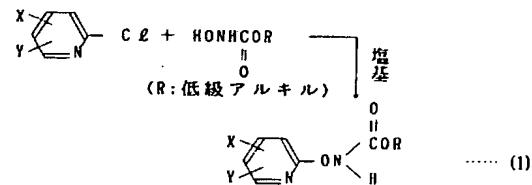
バミン酸エステル類〔IV〕に対し0.8ないし5倍モル使用し、反応温度は0ないし100℃、好ましくは0ないし80℃、反応時間0.5ないし5時間で行うことができる。その際、R₂が水素原子である場合は〔製法発明・その1〕と同様の溶媒が使用できる。また、R₂が低級アルキル基である場合は、特にジメチルホルムアミドを用いることが好ましい。反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔製法発明・その3〕

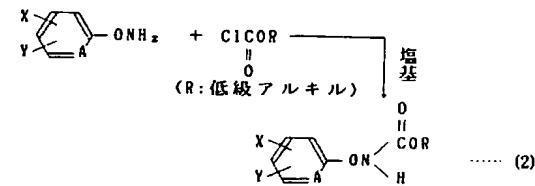
本発明に係るアリールオキシ尿素類〔I〕のうち、前記置換基R₃が低級アルコキシカルボニル基であり、かつR₂が低級アルキル基であるもの、すなわち一般式〔I-3〕で表わされるものについては、一般式〔VI〕および〔III〕で表わされる化合物から製造することができる。一般式〔VI〕で表わされる化合物のアリール基部分としては、〔物質発明〕で列記したものを同様に挙げることができ、また置換基R₃'としては〔物質発明〕で列記したR₃の低級アルコキシカルボニル基を同様

に挙げることができる。

なお、一般式〔VI〕で表わされる化合物は本出願人に係る本願特許と同日出願の特許出願「N-アリールオキシカルバミン酸エステル類、その製造法およびそれを有効成分として含有する除草剤」に記載の方法、すなわち、式(1)、



あるいは、式(2)、



の方法により合成することができる。

一般式〔VI〕および〔III〕で表わされる化合物

からアリールオキシ尿素類〔I-3〕を得る反応に用いられる塩基および溶媒としては、〔製法発明・その1〕で記したものと挙げることができる。

反応は〔VI〕に対しカルバミン酸塩化物〔V〕を通常0.8ないし3倍モル、好ましくは1ないし2倍モル用い、両者および塩基の三者を無溶媒の状態もしくは上記溶媒中で混合したのち、温度0ないし100℃、好ましくは0ないし60℃において0.5ないし30時間攪拌する。

反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔製法発明・その4〕

本発明に係わるアリールオキシ尿素類〔I〕のうち、前記置換基R₃が $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-R_4 \end{matrix}$ （ここでR₄は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。）であるもの、すなわち一般式〔I-4〕で表されるものについては、一般式〔VII〕および〔VIII〕で表わされる化合物から製造することができる。一般式〔VII〕で表わされる化合物は〔製法発明・その1〕又は

〔製法発明・その2〕において示した方法で製造することができる。また、一般式〔VII〕のR₄としては〔物質発明〕で列記した同一のものを挙げることができる。一般式〔VII〕および〔VIII〕で表わされる化合物からアリールオキシ尿素類〔I-4〕を得る反応に用いられる塩基および溶媒としては、〔製法発明・その1〕で記したものを挙げることができる。反応は〔VII〕に対し、〔VIII〕を通常0.8ないし3倍モル、好ましくは1ないし2倍モル用い、両者および塩基の三者を無溶媒の状態もしくは上記溶媒中で混合したのち、温度0ないし100℃、好ましくは0ないし60℃において0.5ないし30時間攪拌する。

反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔本願物質とその実施例〕

実施例1 3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-1-メチル-1-フェニル尿素（化合物番号1）
3,5-ジクロロフェノキシアミン5.00g (28.1mmol) をビリジン22.6mlに溶かしたのち、N-メチ

特開平1-131146(10)

ル-N-フェニルカルバモイルクロリド7.15 g (42.1 mmol)を加え、40°Cで12時間搅拌した。反応混合物を室温まで冷却後、飽和食塩水150mLを加え、酢酸エチルを抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル-ヘキサン)で精製し、さらにトルエン-ヘキサンから再結晶すると淡黄色結晶の目的物が5.19 g 得られた(収率59%)。

融点：117～119°C

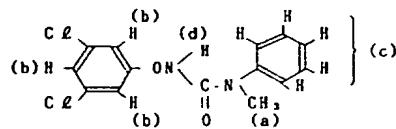
質量スペクトル(FD法)

m/z 311(分子イオンピーク)

IRスペクトル(KBr錠剤、cm⁻¹)

3170, 1660, 1575, 1490, 1425, 1350, 1275,
1145, 1025, 905

¹H-NMRスペクトル(CDCℓ, 溶液, ppm)



融点：162～164°C(分解)

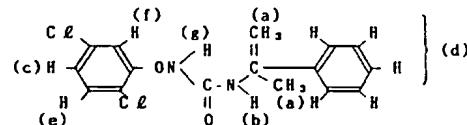
質量スペクトル(FD法)

m/z 339(分子イオンピーク)

IRスペクトル(KBr錠剤、cm⁻¹)

3420, 3140, 3080, 1665, 1580, 1530, 1470,
1405, 1220, 1190, 1095, 905, 860, 810,
770

¹H-NMRスペクトル(CDCℓ, 溶液, ppm)



(a) 1.76(6H,s)

(b) 6.24(1H,br.s)

(c) 7.04(1H,dd, J = 9, 2Hz)

(d) + (e) 7.4～7.5(6H,m)

(f) 7.62(1H,d,J = 2Hz)

(g) 8.64(1H,br.s)

(a) 3.36(3H,s)

(b) 6.98(3H,s)

(c) + (d) 7.2～7.6(6H,m)

実施例2 3-(2,5-ジクロロフェノキシ)-1-(α -ジメチルベンジル)尿素(化合物番号2)

N-(2,5-ジクロロフェノキシ)カルバミン酸フェニル2.50 g (8.39mmol)をトルエン30mLに溶かしたのち、 α -ジメチルベンジルアミン3.40 g (25.2mmol)を加え、60°Cで3時間搅拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水150mLを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルおよびトルエンを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル-ヘキサン)で精製し、さらに酢酸エチル-ヘキサンから再結晶すると無色結晶の目的物が2.06 g 得られた(収率73%)。

実施例3 3-(6-クロロ-2-ビリジルオキシ)-3-エトキシカルボニル-1-メチル-1-フェニル尿素(化合物番号3)

N-(6-クロロ-2-ビリジルオキシ)カルバミン酸エチル2.00 g (9.23mmol)をビリジン3.7mLに溶かしたのち、N-メチル-N-フェニルカルバモイルクロリド2.34 g (13.8mmol)を加え、55°Cで59時間搅拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水200mLを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒：酢酸エチル-ヘキサン)で精製すると淡黄色液体の目的物が2.21 g 得られた(収率68%)。

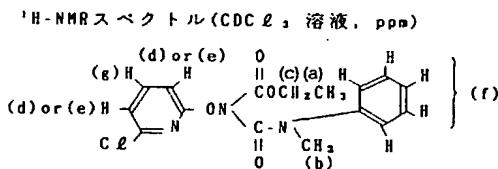
質量スペクトル(FD法)

m/z 349(分子イオンピーク)

IRスペクトル(neat, cm⁻¹)

1745, 1710, 1590, 1580, 1570, 1495, 1425,

1360, 1245, 1165, 1105, 790, 695



(a) 1.20(3H, d, J = 7Hz)

(b) 3.52(3H, s)

(c) 4.18(2H, q, J = 7Hz)

(d) 6.84(1H, d, J = 8Hz)

(e) 7.10(1H, d, J = 8Hz)

(f) 7.2~7.6(5H, m)

(g) 7.64(1H, t, J = 8Hz)

実施例 4~39

実施例1~3の製法法に準じ、第1表に記載した化合物4~39を合成し、結果を第2表に示した（実施例4~39）。なお、第2表における製造法A、B、Cとはそれぞれ実施例1、2、3に準じた製造法であることを表わす。

第 2 表

化合物番号	製造法	收率 (%)	融点 (°C)	IRスペクトル (cm ⁻¹)	
				$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}}$
4	B	68	139~141(分解)	1650	3280, 3250
5	B	76	143~144(分解)	1665	3410, 3140
6	B	77	133~135(分解)	1675	3365, 3320 3160
7	B	60	液 体	1675	3200
8	A	31	125~127	1660	3170
9	A	58	105~106	1665	3190
10	A	24	104~106(分解)	1665	3110
11	B	73	137~139	1670	3330, 3250
12	B	37	77~79	1655	3120
13	B	62	148~150(分解)	1675	3390, 3140
14	A	81	123~125	1675	3210
15	A	50	84~86	1670	3160
16	B	65	129~130(分解)	1660	3280
17	A	64	115~116	1670	3150
18	A	56	液 体	1690	3200
19	C	75	液 体	1750, 1710	—
20	C	65	液 体	1750, 1705	—
21	C	67	液 体	1750, 1710	—

時間半1-131146 (12)

第 2 表 (統 計)

化合物番号	製造法	收率 (%)	融点 (°C)	IRスペクトル (cm⁻¹)	
				ν_{c=o}	ν_{n-h}
2 2	C	18	液 体	1738, 1708	—
2 3	C	69	液 体	1752, 1708	—
2 4	C	67	液 体	1755, 1709	—
2 5	A	60	140~142(分解)	1652	3130
2 6	A	52	131~133(分解)	1670	3160
2 7	A	86	129~130	1672	3180
2 8	A	69	液 体	1690	3200
2 9	A	36	124~125	1652	3150
3 0	A	52	90~92	1682, 1656	3140
3 1	A	62	92~94(分解)	1659	3140
3 2	A	74	59~61	1682	3120
3 3	A	78	147~148	1659	3160
3 4	A	66	123~125.5	1668	3150
3 5	A	80	液 体	1680	3200
3 6	A	80	146~149	1675	3170
3 7	A	91	液 体	1643	3380
3 8	A	73	液 体	1671	3190
3 9	A	85	液 体	1680	3190

実施例40 3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-3-メトキシカルボニル-1-メチル-1-フェニル尿素(化合物番号40)

3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-1-メチル-1-フェニル尿素2.31 g (7.42mmol)を無水テトラヒドロフラン10mLおよびビリジン1.8mLに溶かたのち、クロルギ酸メチル2.10 g (22.2mmol)を加え、40℃で20時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水100mLを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒: 酢酸エチル-ヘキサン)で精製すると黄色油状の目的物が1.96 g 得られた(收率72%)。

質量スペクトル (FD法)

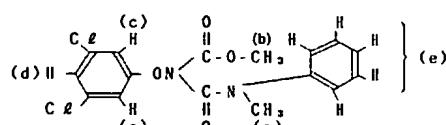
m/z 369 (分子イオンピーク)

IRスペクトル (neat, cm⁻¹)

1744, 1719, 1580, 1493, 1436, 1374, 1288,

1264, 1092

¹H-NMRスペクトル(CDCℓ, 溶液, ppm)



- (a) 3.36(3H, s)
- (b) 3.78(3H, s)
- (c) 6.56(2H, d, J = 2Hz)
- (d) 6.96(1H, t, J = 2Hz)
- (e) 7.0~7.4(5H, m)

実 施 例 41~43

実施例40の製造法に準じ、第1表に記載した化合物41~43を合成し、結果を第3表に示した。

特開平1-131146(13)

第 3 表

化合物番号	収率(%)	融点(℃)	IRスペクトル(cm⁻¹)	
			ν _{c-o}	ν _{n-h}
41	13	88~90	1763, 1720	—
42	34	59~61	1762, 1717	—
43	59	81~83	1757, 1719	—

実施例44 3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-3-プロピオニル-1-メチル-1-フェニル尿素
(化合物番号44)

3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-1-メチル-1-フェニル尿素2.00 g (6.34mmol)を無水テトラヒドロフラン10mLおよびビリジン1.6mLに溶かたのち、塩化プロピオニル1.19 g (12.9mmol)を加え、40℃で10時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水100mLを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出

溶媒：酢酸エチル-ヘキサン)で精製し、さらに酢酸エチル-ヘキサンから再結晶すると無色結晶の目的物が2.10 g 得られた(収率89%)。

融点：79~81℃

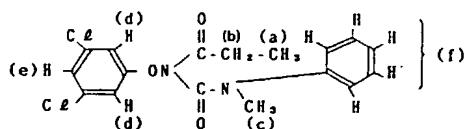
質量スペクトル(FD法)

m/z 367(分子イオンピーク)

IRスペクトル(neat, cm⁻¹)

1715, 1689, 1575, 1492, 1346, 1280, 1235, 1185, 1110, 1090, 1023

¹H-NMRスペクトル(CDCl₃溶液, ppm)



(a) 1.08(3H, t, J = 7Hz)

(b) 2.46(2H, q, J = 7Hz)

(c) 3.36(3H, s)

(d) 6.64(2H, d, J = 2Hz)

(e) 7.00(1H, t, J = 2Hz)

(f) 7.1~7.6(5H, m)

実施例 45~47

実施例44の製造法に準じ、第1表に記載した化合物45~47を合成し、結果を第4表に示した。

第 4 表

化合物番号	収率(%)	融点(℃)	IRスペクトル(cm⁻¹)	
			ν _{c-o}	ν _{n-h}
45	91	液体	1704	—
46	63	110~112	1720, 1690	—
47	77	液体	1720, 1700	—

[除草剤としての用途発明]

次に本発明の除草剤は、本発明化合物を有効成分としてなる。本発明化合物を除草剤として使用するには、本発明化合物をそのまま使用してもよいが、粒剤、水和剤、乳剤、粉剤、微粉剤等のいずれかの製剤状態に加工して使用すれば、更に良好な結果を得ることができる。これらの製剤形態

をもつ除草剤は、本発明化合物にタルク、ベントナイト、クレー、カオリソ、珪藻土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、消石灰、珪砂、硫安、尿素等の固体の担体、アルコール、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、メチルナフタレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の液体の担体、アルキル硫酸エステルの塩類、アルキルアリールスルホン酸塩類、ポリオキシエチレングリコールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等の乳化剤、分散剤又はカルボキシメチルセルロース、アラビアゴム等の各種補助剤を適宜使用して製造する。有効成分の配合割合は必要に応じて加減し得るが、粒剤とする場合は、0.5~20% (重量) が、また乳剤或いは水和剤とする場合は、5~70% (重量) が適當である。

本発明の除草剤はそのまま、又は更に水等で適宜に希釈し若しくは懸濁させた形で、当該雑草を防除するに有効な量を施用する。本発明化合物の

除草剤としての使用量は、土壤条件、製剤形態、使用時期、使用方法、栽培作物や対象雑草の種類等の相違により、一概には規定できないが、ヘクタール当たり10g～5kgになるように施用するのが有効である。

本発明の除草剤は、所望により、他の農薬、或いは肥料等と配合して使用することもできる。

(実施例)

次に本発明の除草剤の製剤例を挙げて説明する。尚製剤例中の%は重量百分率を意味する。

製剤例1 (粒剤)

本発明化合物10%、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチセルロース2%及びクレー81%を均一に混合粉砕する。

この混合物80部に対して水20部を加えて練合し押出式造粒機で14～32メッシュの粒状に加工後乾燥して粒剤とする。

%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタレン35%を均一に溶解して乳剤とする。

製剤例5 (粉剤)

本発明化合物4%、珪藻土5%及びクレー91%を均一に混合粉砕して粉剤とする。

(発明の効果)

本発明の除草剤は市販の除草剤に比べて水田に発生するノビエ、タマガヤツリ、コナギ、キカシグサ、アゼナ、アブノメ等の一年生雑草はもとより、ホタルイ、マツバイ、ミズガヤツリ、ヘラオモダカ等の多年生雑草の発芽時及び生育期に適用することによつて優れた除草効果を発揮し、一方有効作物、特に水稻に対して高用量でも葉害を与える、極めて高い選択性を有する。又本発明の除草剤は、畑作地において問題となる種々の雑草、例えばヒエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、スズメノテツボウ等のイネ科雑草、及

製剤例2 (粒剤)

ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチセルロース2%及びクレーモンモリロナイト混合物91%を均一に混合粉砕する。この混合物78部に対して水22部を加えて練合し、押出式造粒機で14～32メッシュの粉状に加工後、乾燥して吸着用基剤とする。この基剤80部に本発明化合物20%とポリエチレングリコール80%を混合溶解したもの20部を均一に吸着させ粒剤とする。

製剤例3 (水和剤)

本発明化合物10%、珪藻土85%、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム2%及びリグニンスルホン酸ナトリウム3%を均一に混合粉砕して水和剤とする。

製剤例4 (乳剤)

本発明化合物30%、シクロヘキサン20%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル11

びコゴメカヤツリ等のかヤツリグサ科雑草、アオビュ、シロザ等の広葉雑草等に対し土壤処理或いは茎葉処理によつて高い除草効果を示し、しかも、イネ、コムギ、トウモロコシ、ダイズ、ワタ等の主要作物に対し高い安全性をも示すという特徴を有する。更に、本発明の除草剤は、樹園地、牧草地、芝生地及び非農耕地の除草剤としても用いることができる。

次に本発明除草剤の奏する効果を試験例を挙げて説明する。

試験例1 水田土壤処理による除草試験

直径10cmの磁性ポットに水田土壤をつめ、代かき後、タイヌビエ(EC)、タマガヤツリ(CY)、コナギ(MO)、ホタルイ(SC)の種子を播種し、水深3cmに灌水した。翌日、製剤例3に準じて調製した水和剤を水で希釈し、水面に滴下処理した。その後室内で育成し、処理30日後に下記第5表の基準に従い除草活性を調査した。その結果を第6表に示す。

特開平1-131146(15)

試験例2 畑作土壌処理による除草試験

600 cm³プラスチックパットに畑作土壌をつめ、ヒエ(EC)、メヒシバ(DI)、オオイヌタデ(PO)、アオビュ(AM)、シロザ(CH)、コゴメガヤツリ(CI)の種子を播種し、覆土した。製剤例3に準じて調製した水和剤を水で希釈し、ヘクタル当たり1000 Lの散布割合で小型の噴霧器で土壌表面に均一に散布した。散布後20日間温室内で育成し、第5表の基準に従い除草効果を調査した。その結果を第7表に示す。

試験例3 畑作茎葉処理による除草試験

120 cm³プラスチックボットに畠地土壌をつめ、ヒエ(EC)、メヒシバ(DI)、アオビュ(AM)、シロザ(CH)、コゴメガヤツリ(CI)の種子を播種し、覆土した。ヒエが3葉期になるまで温室内で育成した。ヒエの3葉期に製剤例3に準じて調製した水和剤を水で希釈し、ヘクタル当たり1000 Lの散布割合で小型の噴霧器で植物体の上方から茎葉に散布した。散布後20日間温室内で育成し、第5表の基

準に従い除草効果を調査した。その結果を第8表に示す。

第5表

指數	除草効果
5	枯死
4.5	90%以上 99%迄の除草効果
4	80%以上 89%迄の除草効果
3.5	70%以上 79%迄の除草効果
3	60%以上 69%迄の除草効果
2.5	50%以上 59%迄の除草効果
2	40%以上 49%迄の除草効果
1.5	30%以上 39%迄の除草効果
1	20%以上 29%迄の除草効果
0.5	19%以下 1%迄の除草効果
0	除草効果なし

第6表

化合物番号	薬量 g/10a	EC	CY	MO	SC
1	400	5	5	5	5
2	400	5	5	4	5
3	400	5	5	5	5
4	400	5	5	5	5
5	400	5	5	1	0
6	400	5	5	5	5
7	400	5	5	5	5
8	400	5	5	5	5
9	400	5	5	5	5
10	400	5	5	5	5
11	400	2	5	3	4
12	400	5	5	5	5
14	400	5	5	5	5
15	400	5	5	5	5
17	400	5	5	4	2
18	400	5	5	5	5
19	400	5	5	5	5

第6表(続き)

化合物番号	薬量 g/10a	EC	CY	MO	SC
20	400	5	5	5	5
21	400	5	5	5	5
22	400	5	5	5	5
23	400	5	5	5	5
24	400	5	5	5	5
25	400	5	5	5	5
26	400	5	5	5	5

第7表

化合物番号	薬量 g/10a	EC	DI	PO	AM	CH	CI
1	400	5	5	3	5	4	5
2	400	1	2	4	2	1	5
3	400	5	5	0	3	1	5
4	400	0	0	0	0	0	5

特開平1-131146(16)

第 7 表 (続き)

化合物番号	薬量 g / 10 a	EC	DI	PO	AM	CH	CI
6	400	5	5	0	5	-	5
7	400	5	5	1	5	1	5
8	400	5	5	2	3	5	5
9	400	5	5	2	1	4	5
10	400	5	5	0	3	4	5
11	400	0	0	3	5	0	3
12	400	5	5	2	5	4	5
14	400	5	5	0	0	3	5
15	400	5	5	0	1	1	5
17	400	5	5	0	0	4	5
18	400	5	5	0	5	2	5
19	400	5	5	0	3	2	5
20	400	5	5	0	0	1	5
21	400	5	5	0	0	0	5
22	400	5	5	0	0	0	5
23	400	5	5	0	2	0	5
24	400	5	5	0	5	0	5
26	400	5	5	2	5	0	5

第 8 表

化合物番号	薬量 g / 10 a	EC	DI	AM	CH	CI
1	400	4	3	4	3	5
3	400	3	4	0	1	4
5	400	0	1	3	3	4
6	400	5	5	3	1	4
7	400	4	5	1	1	5
8	400	0	2	3	3	5
9	400	4	5	3	0	5
10	400	5	5	3	0	5
12	400	4	5	2	1	5
14	400	2	3	4	2	5
15	400	3	5	1	0	5
17	400	0	0	0	2	5
18	400	5	4	1	1	5
19	400	2	3	0	0	4
20	400	1	2	0	0	4
21	400	0	2	0	0	4
22	400	0	0	3	0	5

第1頁の続き

⑤Int.Cl.¹

A 01 N 47/34

識別記号

府内整理番号

B-8519-4H

47/36

101

D-8519-4H

47/38

Z-8519-4H

C 07 C 127/19

A-8519-4H

C 07 D 209/08

Z-6785-4H

213/64

7375-4C

6971-4C

- ⑦発明者 石田 達麗 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
- ⑦発明者 津留 和孝 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
- ⑦発明者 宮沢 武重 静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地
- ⑦発明者 山田 祐司 静岡県小笠郡菊川町加茂3353番地
- ⑦発明者 中村 安夫 静岡県小笠郡菊川町青葉台1丁目14番15号